Beiträge

zur

Kenntniss der Ketoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Facultät zu Basel

vorgelegt von

August Dieckhoff

aus Bonn.

WÜRZBURG.

Paul Scheiner's Buchdruckerei.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0058

Die im Nachfolgenden niedergelegten Experimentaluntersuchungen sind mit gütiger Erlaubniss des Herrn Professor *Beckmann* auf Anregung des Herrn Dr. *Wegerhoff* hin unternommen worden. Sie sollen dem Zwecke dienen, die von *Beckmann*[1]) entdeckte Umlagerung der Oximidogruppe $>C=N(OH)$ in die isomere basische Gruppe $\gtrless C-NH-$ an einigen weiteren Ketoximen zu studiren.

Soweit es die Beschaffbarkeit des Materials zuliess, wurden Oxime von möglichst verschiedenartiger Konstitution gewählt.

Glyoxim $\begin{cases} H-C=N(OH). \\ H \quad\; C=N(OH). \end{cases}$

Von Dioximen des Glyoxals ist bisher erst ein einziges bekannt, das sogen. Glyoxim, ein farbloser crystallinischer Körper vom Schmelzpunkte 173—174°. Das Analogon desselben aus der Reihe der aromatischen Verbindungen, das Benzildioxim, existirt dagegen in 3 stereoisomeren Formen.[2]) 2 von diesen, welche als α- und β-Verbindung bezeichnet worden sind, wurden von *Beckmann* und *Günther*[3]) auf ihre Umlagerung hin geprüft. Die dabei zu Tage getretenen interessanten Unterschiede sind zweifellos durch

[1]) Ber. d. d. chem., Ges. XIX, 988.

[2]) *V. Meyer* u. *K. Anvers*, B. d. d. chem., Ges. XXI, 784.

[3]) Ann. Chem. 252, 44 ff.

die verschiedenartige räumliche Konstitution der beiden Dioxime verursacht und schien es in Bezug auf solche sternochemischen Verhältnisse wünschenswert, das Glyoxim einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Nicht allein dieser Gesichtspunkt jedoch war bei der Wahl des Oxims massgebend. Das Glyoxim vereinigt, wie ein Blick auf seine Formel lehrt, gewissermassen in sich zwei Aldoximgruppen $H > C = N(OH)$ und man könnte es auch als das einfachste Dialdoxim bezeichnen, entstanden aus dem Dialdehyd Glyoxal. Das letztere hat in der That Eigenschaften, die denen eines Aldehydes entsprechen, was sich z. B. in der Fähigkeit ammoniakalische Silberlösung zu reduciren zeigt. Da sich nun die Aldoxime leicht halb umlagern und dabei in die sogen. Iso- oder β-Aldoxime übergehen[1]), so konnten bei der Umlagerung des Glyoxims vielleicht interessante Zwischenprodukte erhalten werden, wenngleich die Stabilität derselben in Folge der Anwesenheit der beiden leicht beweglichen Wasserstoffatome sehr in Zweifel gestellt war. Diese Vermuthung hat sich leider nur zu sehr bewahrheitet, wie aus den mitgeteilten Versuchen hervorgeht, indem die Einwirkung der umlagernden Agentien auf das Glyoxim gleich so energisch verläuft, dass sich meist nur die Producte der vollständigen Umlagerung des Oxims fassen lassen.

Zur Darstellung des Glyoxims.

Die Darstellung des Glyoxims geschah nach der von *Pinner*[2]) angegebenen Methode wie folgt: eine

[1]) Vergl. *Beckmann*, B. d. deutsch. chem. Ges. XXII, 429.

[2]) Ber. d. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 2001.
Vergl. auch *Reisse*, Inauguraldissertation, Leipzig 1888.

wässerige Lösung von Trichlormilchsäure wurde mit (2 Mol) Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, auf 85—90° erwärmt und darauf ganz allmählig in kleinen Portionen (2½ Mol) Soda bis zur bleibenden alkalischen Reaction zugegeben. Nach dem Erkalten wurde mit Aether wiederholt extrahirt. Das Oxim resultirte als weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkte 173—174°.

Das zum Vergleiche aus Glyoxal mit Hülfe einer Lösung freien Hydroxylamins in der Kälte dargestellte Product war mit jenem auf ersterem Wege erhaltenen identisch.

Analysen:

I. 0,2036 gr Substanz gaben 0,2027 gr CO_2 und 0,0857 gr H_2O.

II. 0,2413 gr Substanz gaben 0,2392 gr CO_2 und 0,1024 gr H_2O.

III. 0,1532 gr Substanz gaben 43,0 ccm feuchten N bei 752 mm Druck und 19° C.

IV. 0,1565 gr Substanz gaben 42,5 ccm feuchten N bei 758 mm Druck und 17° C.

Berechnet		Gefunden			
für $H_2C_2O_2N_2H_2$	%	I.	II.	III.	IV.
C. 27,27		27,16	27,02	—	—
H. 4,54		4,67	4,72	—	—
N. 31,82		—	—	31,94	31,76

Leitet man trockenes Salzsäuregas in die Lösung des Glyoxims, in wasserfreiem Aether, so scheidet sich daraus momentan ein salzsaures Salz in kleinen Prismen ab. Dasselbe schmilzt zwischen 135 und 145°, indem es dabei seine Salzsäure völlig verliert.

Chlorbestimmung:

0,1229 gr Substanz brauchten zur Bindung des Chlors 0,1640 gr Ag.

Berechnet f. $C_2H_4O_2N_2 2HCl$	Gefunden
HCl 45.34	45.09

Um die Frage zu entscheiden, ob bei der Bildung dieses Salzes bereits etwa schon eine Umlagerung stattgefunden habe, wurde dasselbe durch rasches Absaugen auf der Pumpe von Aether und überschüssiger Salzsäure möglichst befreit und schnell in einen Scheidetrichter eingetragen, in welchem sich eine verdünnte Sodalösung unter einer Schicht reinen Aethers befand. Nach kräftigem Schütteln lösten sich die Krystalle völlig auf. Der Aether wurde abgehoben und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei blieb das ursprüngliche Oxim mit allen unveränderten Eigenschaften zurück. Aus diesem Versuche, der bei öfterer Wiederholung stets nur dasselbe Resultat ergab, geht hervor, dass durch Einwirkung von Salzsäuregas auf das Glyoxim in ätherischer Lösung keine Umlagerung stattfindet und unterscheidet sich dasselbe hierdurch z. B. von dem Benzaldoxim, welches unter den gleichen Umständen bekanntlich in eine isomere Verbindung übergeführt wird.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Glyoxim nur schwer auf. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich aus der Lösung (1 Teil Oxim auf 10 Teil conc. Schwefelsäure) dicke, durchsichtige Tafeln aus, welche ein schwefelsaures Salz des Oxims darstellen. Aus nachstehender Analyse mag dies erhellen.

0,3825 gr Substanz gaben 0,4828 gr schwefelsauren Baryt.

Berechnet f. $C_2H_4O_2N_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 52.68	53.07[1])

[1]) Die Differenz erklärt sich zum grössten Theil aus dem Umstande, dass sich das Salz schlecht von der mechanisch anhaftenden Schwefelsäure befreien lässt.

In trockener Luft hält sich das Salz unverändert. In feuchter Luft dagegen werden die Krystalle durch Wasseranziehung bald blind und zerfallen endlich zu einem Pulver von Glyoxim. Auch hier ist das letztere bei der Anlagerung von Schwefelsäure nicht umgelagert worden.

Einwirkung umlagernder Mittel auf das Glyoxim.

Umlagerung durch Salzsäure.

Die Methode der Umlagerung ist genügsam bekannt. Zur Technik derselben möchte ich hier nur einige Bemerkungen noch anführen. Nach der bisher üblichen Arbeitsweise wurden immer verhältnissmässig kleine Mengen des Oxims mit der Beckmann'schen Mischung in geschlossenen Einschmelzrohren erhitzt. Um bequemer und rascher arbeiten zu können, bediente ich mich bei meinen Untersuchungen einer Druckflasche. Um den Verschluss möglichst vollkommen zu machen, wurde zwischen die Schliffflächen eine dünne Guttaperchalamelle gelegt, die in der Mitte ein dem lichten Flaschenhalsdurchmesser entsprechendes rundes Loch besass. Auf diese Weise schloss die Flasche so dicht, dass man sie ohne Gefahr vollständig in das betreffende Erhitzungsbad tauchen konnte, welches natürlich das Gummiplättchen nicht angreifen darf. Der Hauptvortheil in der Anwendung einer solchen Flasche liegt ausser in der grösseren Sicherheit und bequemen Handhabung in der Möglichkeit, grössere Substanzmengen verarbeiten zu können, was im Hinblick auf die Ausbeute allerdings nicht immer angebracht ist.

Wenn man nun das Glyoxim in der Druckflasche mit dem 5 fachen Gewicht Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch übergiesst und in der Kälte mit sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas sättigt, so zeigt die klare Lösung eine schwach gelbliche Färbung. Lässt man diese Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemparatur (15° C) verschlossen stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen an den Wandungen der Flasche kleine harte Krystallkörner ab. Bei näherer Untersuchung wurden dieselben als Oxamid $\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$ erkannt, was durch Spaltung derselben in Oxalsäure und Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Die bräunlich gefärbten Krystalle zeigten keinen Schmelzpunkt, sondern sublimirten über 200°. Im übrigen waren sie bei ihrer ausserordentlich geringen Löslichkeit in allen zu Gebote stehenden gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht soweit zu reinigen, als dass eine Analyse derselben hätte ausgeführt werden können. Die vom Oxamid abgegossene Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich nichts ausschied, und auf dem Wasserbad zur Trockne verdunstet. Es hinterblieb eine braune Krystallmasse, die durch mehrmaliges Behandeln mit Thierkohle schliesslich weiss erhalten werden konnte. Sie bestand aus einem Gemisch von saurem Ammoniumoxalat und Salmiak. Bemühungen, ein anderes charakterisirtes Product aus der Lösung zu erhalten, hatten nur negativen Erfolg. Es gelingt nicht durch Aether aus der sauren oder durch Soda alkalisirten Flüssigkeit noch andere Körper zu isoliren. Auch wenn man das Oxim weniger lange der Wirkung der *Beckmann*'schen Mischung aussetzt, gelangt man im Wesentlichen zu denselben Resultaten, nur wurden in

diesem Falle natürlich noch mehr minder grosse Mengen unverändertes Oxim wiedergefunden.

Etwas anders verläuft die Einwirkung der Salzsäuremischung auf das Glyoxim in der Hitze bei der Temperatur eines kochenden Wasserbades. Der Flascheninhalt färbt sich bald dunkelbraun und es scheiden sich nach etwa ½ stündigem Erhitzen Flocken einer fast schwarzen harzigen Masse aus. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatten sich noch einige wenige Krystalle an den Glaswandungen abgesetzt. Sie bestanden aus Chlorammonium. Die erwähnte harzige Substanz konnte nicht näher bestimmt werden. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, worin sie sich nicht lösst, zeigte sie einen deutlichen Stickstoffgehalt, der z. T. von einer kleinen Beimengung von Oxamid herrührt, das durch Sublimation ausgetrieben werden kann. Uebrigens ist die Masse des Harzes verhältnissmässig sehr gering. (ca. ¼ gr aus 5 gr Oxim.)

In der sonstigen Reactionsflüssigkeit waren nur Oxalsäure und Ammoniak nachweisbar. Das Ammoniak liess sich leicht durch sein Platindoppelsalz erkennen, das direct durch Zusatz von Platinchlorid niederfiel. Im Filtrate davon schied sich auf Hinzufügen von Chlorcalcium nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oxalsaurer Kalk aus.

0,2427 gr Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1050 gr CaO.

Berechnet f. CaC_2O_4	%	Gefunden
CaO 43.68		43.26

Umlagerung durch Schwefelsäure.

Ich habe bereits darauf hingewiesen, dass Glyoxim durch conc. Schwefelsäure in der Kälte nicht ver-

ändert wird, da sich aus der Lösung bald das Sulfat des Oxims ausscheidet, welches durch die Säure nicht weiter angegriffen wird. Bei 100° wird es dagegen ebenso wie durch Salzsäure umgelagert. Die Umlagerung ist auch hier sogleich eine vollständige. Zwischenprodukte konnten nicht wahrgenommen werden. Nach kurzem Erwärmen (½ Stunde) wurde die Lösung in viel Wasser eingegossen. Hierbei erfolgt keine Ausscheidung eines festen Körpers. Aether nimmt aus der Flüssigkeit ausser Oxalsäure nichts nachweissbares auf. Die Schwefelsäure wurde nach dem Hinzufügen einiger ccm Salzsäure durch Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas entbleit und sodann zur Trockene gedunstet. In dem Rückstand befanden sich als Produkte der Umlagerung: Oxalsäure und Ammoniak. Zu langes Erwärmen des Oxims mit der Schwefelsäure beeinträchtigt die Ausbeute an Oxalsäure sehr, da dieselbe, wie bekannt, durch concentrierte Schwefelsäure leicht zersetzt wird.

Umlagerung durch Phosphorpentachlorid.

Die Reaction zwischen Glyoxim und Phosphorpentachlorid ist sowohl bei Anwendung von Aether, wie Chloroform und Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr energisch. Durch Erwärmen kann dieselbe beschleunigt werden.

Nach beendigter Einwirkung, wenn keine Entwicklung von Gasblasen an dem in der Flüssigkeit noch befindlichen Ueberschuss an Phosphorpentachlorid mehr wahrnehmbar waren, wurde im Vacuum aus dem Wasserbade abdestilliert. Diese Destillation wurde unter jedesmaligem Zusatze von etwas Benzol öfters

wiederholt, bis der Geruch nach Phosphoroxychlorid nur noch sehr schwach hervortrat.

Zur Ausführung der Destillation kann ebenfalls die Druckflasche benutzt werden. Es wird dann in derselben die Reaction vorgenommen und nach deren Beendigung ein in den Hals der Flasche luftdicht eingeschliffenes Rohr aufgesetzt, welches mit dem Kühler zu verbinden ist. Ein Tubus dient zum bequemen Einbringen des Benzols. Es lässt sich mit Hülfe dieser Vorrichtung die Umlagerung durch Phosphorpentachlorid in rascher Weise ausführen und man ist vor Verunreinigungen des Reaktionsproduktes gesichert, die sonst leicht durch Verwendung von Kautschuk- oder Korkverbindungen eintreten können.

Der Destillationsrückstand ist eine braungefärbte feste Krystallmasse, die sich in Wasser unter Zurücklassung weniger dunkler Flocken leicht löst. Die Lösung giebt nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure und nachdem sie durch Kochen mit Thierkohle entfärbt worden, mit Chlorcalcium eine Fällung von oxalsaurem Kalk. Zur völligen Befreiung desselben von anhaftender Phosphorsäure muss die Fällung aus essigsaurer Lösung noch mehrmals wiederholt werden. Das reine Product gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3224 gr Substanz hinterliessen beim Glühen
0,1411 gr Ca O

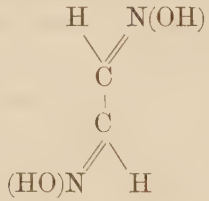
Berechnet f. CaC_2O_4	%	Gefunden
Ca O 43.68		43.76

Aus den beschriebenen Versuchen ist das Verhalten des Glyoxims zu Umlagerungsmitteln ersichtlich.

Die auf den im Eingang dargelegten Erwägungen sich stützenden Hoffnungen haben sich, was die nur

zum Theil umgelagerten Zwischenproducte betrifft, nicht erfüllt. Nicht nur, dass es nicht gelang, solche zu fassen: es haben sich auch keine Anzeichen aus der Untersuchung ergeben, die auf die Bildung derselben zu schliessen gestatten könnten. Die bei der Behandlung des Glyoxims mit Beckmann'scher Mischung beobachteten Nebenproducte sind wohl durch intermediär gebildetes Cyan hervorgerufen worden. Bekanntlich bildet sich dasselbe beim Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid.

Somit ist die Umlagerung des Glyoxims im Wesentlichen eine normale. Sie stellt sich ganz an die Seite derjenigen des β-Benzildioxims und dürften daher beide Oxime wohl analoge Raumformeln besitzen. Hiernach käme dem Glyoxim von den 3 nach der *V. Meyer*'schen Theorie möglichen Configurationen die begünstigste zu, welche durch folgende Formel veranschaulicht wird:



Die weiterhin in Untersuchung gezogenen Ketoxime aus dem Gebiete der Fettreihe sind das Methyläthylketoxim $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,N(OH)$ und das Methylhexylketoxim $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\!\!>\!C\,N(OH)$.

Von analogen Oximen ist bereits das Methylpropylketoxim von *Beckmann*[1]) geprüft und bei dem-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX 1507.

selben die normale Umlagerung im Sinne des Schemas

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CN(OH) = \begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\,NH\,C_3H_7$$

festgestellt worden. Die zwei angeführten Ketoxime verhalten sich ganz entsprechend indem bei beiden das grössere Radical bei der Umlagerung eine Wanderung an das Stickstoffatom antritt.

Methyläthylketoxim $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\,N(OH)$.

Das Oxim ist bereits von *Janny*[1]) beschrieben worden und wird aus dem Keton durch Behandlung desselben mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin in der Kälte erhalten. Es ist ein hellgelbes ohne erhebliche Zersetzung destillirbares Oel vom Siedepunkte 150—152° und charakteristischem Geruch, der sich von dem des Ketons wesentlich unterscheidet.

Analyse:

I. 0,2405 gr Substanz gaben 0,4881 gr CO_2 und 0,2262 gr H_2O

II. 0,3158 gr Substanz gaben 0,1922 gr Salmiak nach *Kjeldahl.*

Ber. f. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CN(OH)$	%	Gefunden	
C	55.17	55.34	—
H	10.34	10.41	—
N	16.09	—	15.92.

Die Stickstoffbestimmung wurde hier, wie bei allen folgenden Analysen nach *Kjeldahl* ausgeführt, dessen

[1]) Ber. d. deutsch chem. Ges. XV 2779.

Methode zur schnellen Analyse der Oxime und ihrer Umlagerungsproducte überhaupt sehr empfehlenswerth ist.

Die Ausführung geschieht wie folgt:

Die Substanz wird in 15 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach Zugabe von 0,5 gr Quecksilberoxyd eine Viertelstunde lang zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird in üblicher Weise unter Zugabe einiger ccm Schwefelkaliumlauge durch Natronhydrat das Ammoniak übergetrieben, in Salzsäure aufgefangen und nach dem Trocknen bei 100° der gebildete Salmiak gewogen.

Ein festes salzsaures Salz des Oxims liess sich durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung nicht gewinnen.

Umlagerung des Methyläthylketoxims durch Salzsäure.

Nach einstündigem Erhitzen auf 100° zeigte die Lösung, die im Anfang nahezu farblos war eine bräunliche Färbung. Als die Flüssigkeit durch Eintragen von Bikarbonatbrei neutralisirt worden, blieb in derselben ein gelbes Oel suspendirt, welches durch Stehenlassen in Kältemischungen nicht zum Erstarren zu bringen war — wahrscheinlich, weil es wie am Geruch bemerklich, grössere Mengen zurückgebildeten Ketons enthielt. Gelang es daher auch nicht, das eigentliche Umlagerungsproduct des Oxims, das Aethylacetamid, zu fassen, so liess sich doch leicht die stattgehabte Umlagerung durch Destillation des Oels mit concentrirter Natronlauge nachweisen. Es gingen an Basen ausser wenig Ammoniak grössere Mengen Aethylamin über. Das salzsaure Salz desselben, zerfliessliche Blättchen, schmolz bei 78—80°.

Chlorbestimmung:
0,1735 gr Substanz gaben, 0,2275 gr met Ag.

Berechnet für $C_2H_5NH_2HCl$	%	Gefunden:
HCl	44.75	44.21

Das in Rhomboëdern krystallisirende Platindoppelsalz, welches durch fractionirtes Behandeln mit heissem Alkohol von dem beigemengten Platinsalmiak einigermassen getrennt werden konnte, ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1434 gr Substanz hinterliessen beim Glühen
0,0560 gr met. Pt.

Ber. f. $2(C_2H_5NH_2.HCl)PtCl_4$	Gefunden
Pt 38.99	38.91

Von den charakteristischen hexagonalen Tafeln des Methylaminplatindoppelsalzes waren, wie eine mikroscopische Untersuchung ergab, keine vorhanden, so dass die Umlagerung als nur nach einem Sinne erfolgt angenommen werden konnte. Nach diesem Befunde musste in dem Destillationsrückstand Essigsäure vermuthet werden. Diese liess sich auch in der That nachweisen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung durch Salzsäure genau neutralisirt und das gebildete Chlornatrium durch wiederholte Krystallisationen grösstenteils entfernt. Der letzte Rest wurde durch Schütteln mit Silberoxyd zerlegt. In den Mutterlaugen konnten nun mit Hülfe der bekannten Reactionen (Kakodyl, Essigäther) die Essigsäure leicht und sicher nachgewiesen werden.

Eine Prüfung auf Propionsäure ergab ein negatives Resultat.

Umlagerung durch Schwefelsäure.

Die Producte der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Methyläthylketoxim, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 100°, sind dieselben, welche im vorstehenden Umlagerungsversuch bereits beschrieben worden sind.

Analyse des erhaltenen Methylaminplatindoppelsalzes:

0,3376 Substanz gaben 0,1317 gr met. Pt.

Ber. f. 2 ($C_2H_5NH_2$. HCl) $PtCl_4$	Gefunden
Pt. 38.99	39.02

Umlagerung durch Phosphorpentachlorid.

Die Reaction ist eine heftige und tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Nach dem Verjagen des als Medium benutzten Aethers hinterblieb ein Oel, welches, da es keine Neigung zum Festwerden verrieth, durch Wasser zersetzt wurde. Ein geringer öliger Rückstand wurde durch Filtration entfernt und die Lösung mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug ward hierauf, nachdem er durch Schütteln mit Sodalauge von Säure befreit worden war, der Verdunstung überlassen. Das hierbei zurückbleibende Oel stellt das Umlagerungsproduct des Methyläthylketoxims dar — das Aethylacetamid, welches wie die vorhandenen Angaben aussagen[1]) ein flüssiger Körper ist.

Eine Analyse meines Productes konnte ich leider nicht ausführen, da dasselbe hartnäckig Phosphorverbindungen eingeschlossen enthielt, welche zu entfernen mir nicht gelang.

Die Spaltung durch Natronlauge liess es aber mit

[1]) S. z. B. *Beilstein* I pag. 984.

Sicherheit als die bezeichnete Verbindung erkennen. Als Säure wurde Essigsäure und als Base Aethylamin erhalten und zwar ausschliesslich.

Analyse des Platindoppelsalzes:

0,2055 gr Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0799 gr met. Pt.

Ber. f. 2 ($C_2H_5 . NH_2 . HCl$) $PtCl_4$		Gefunden
Pt	38.99	38.88

Methylhexylketoxim $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix} \diagdown C = N(OH)$

Zur Darstellung des Oxims.

Das Methylhexylketoxim, welches meines Wissens bisher von anderer Seite noch nicht dargestellt worden ist, wird ganz analog, wie das vorstehende Oxim erhalten. Es stellt ein hellgelbes Oel dar vom Siedepunkt 219—220° und lässt sich fast unzersetzt destilliren. Sein Geruch ist angenehm, wie derjenige des Ketons, aber doch deutlich von demselben unterscheidbar.

Ein krystallinisches Chlorhydrat liess sich nicht darstellen.

Analyse des Oxims:

I. 0,2361 gr. Substanz gaben 0,5797 gr CO_2 und 0,2540 gr H_2O

II. 0,2674 gr Substanz gaben 0,0977 gr Salmiak nach *Kjeldahl.*

Berechnet f. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix} \diagdown CN(OH)2$		Gefunden	
		I	II
C	67.13	66.98	—
H.	11.88	11.96	—
N	9.79	—	9.56

Umlagerung des Oxims.

Die Umlagerung des Methylhexylketoxims geht bei Anwendung aller 3 Umlagerungsmittel leicht von Statten, wenngleich sich auch hier das eigentliche dem Oxim isomere Product. das Hexylactamid, nicht rein darstellen liess. Die beiden hydrolytischen Spaltungskörper desselben Essigsäure und Hexylamin konnten aber in sicherer Weise nachgewiesen werden. Dies mag hervorgehen aus der alleinigen Beschreibung der

Umlagerung durch Salzsäure,

da die entsprechenden Versuche mit conc. Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid ein durchaus analoges Resultat ergaben.

Wird das Methylhexylketoxim mit Beckmann'scher Mischung (1:5) in einer Druckflasche bei 100° eine Stunde lang erhitzt, so erhält man bei bekannter Weiterverarbeitung des Reactionsproductes ein basisch riechendes Oel, welches sich beim Erwärmen mit Natronlauge in eine übergehende Base von widerwärtigem Geruch und in eine zurückbleibende Säure spalten lässt.

Die Base erwies sich bei näherer Prüfung als Heyxlamin.

Analyse des salzsauren Salzes:
0,3404 gr Substanz gaben 0,2690 gr Ag.

Berechnet f.	Gefunden
$C_6 H_{13} NH_2 HCl$	
HCl: 26.51	26.67.

Das Platindoppelsalz, in Schuppen krystallisirend, die in Wasser ziemlich löslich sind, zeigt folgende Zusammensetzung:

0,1275 gr Substanz hinterliessen beim Glühen
0,0407 gr met. Pt.

Berechnet f. $(C_6H_{13}NH_2HCl)_2PtCl_4$ Gefunden
Pt. 31.96 31.92

Die als zweites Spaltungsproduct entstandene Säure konnte in derselben Weise, wie dies beim vorstehenden Oxim beschrieben ist, unschwer als Essigsäure identificirt werden.

---

o-Tolylphenylketoxim $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C=N(OH)$

Das Oxim wurde durch einstündiges Kochen des Ketons mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung erhalten. Wie das Keton, so ist auch das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es ist ein gelbes Oel, welches bei ca. 300° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Die salzsaure Verbindung des Oxims scheint in festem Zustande gleichfalls nicht zu existiren.

Analyse des Oxims:

I. 0,2052 gr Substanz gaben 0,5984 gr CO_2
und 0,1143 gr H_2O

II. 0,3648 gr Substanz gaben 0,0902 gr Salmiack nach *Kjeldahl*.

Ber. f. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C(N)OH$ % Gefunden

		I	II
C.	79.62	79.53	—
H.	6.16	6.21	—
N	6.63	—	6.47.

Im Hinblick auf die bereits von *Beckmann* und *Wegerhoff* [1]) umlagerte p-Verbindung erschien es von

[1]) Ann. chem. 252,1.

Interesse, auch die o-Verbindung auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen, besonders um die Frage zu entscheiden, ob die grössere Nähe der stark positiven Methylgruppe zum Stickstoffatom vielleicht den Verlauf der Umlagerung in einem anderen Sinne beeinflussen würde. Eine solche Vermuthung hat sich nicht bestätigt, wie aus der folgenden Darstellung der Versuche hervorgeht. Vielmehr tritt die Umlagerung in durchaus normaler Weise ein, indem sich aus dem o-Tolylphenylketoxim

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C = NOH$$

das Anilid der o-Toluylsäure bildet.

$$\begin{matrix} O \\ C_6H_4 . CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C - NH . C_6H_5.$$

Umlagerung des Oxims durch Salzsäure.

Beckmann'sche Mischung bewirkte bei 100° leicht eine Umlagerung des o-Tolylphenylketoxims.

Durch Spaltung des erhaltenen öligen Reaktionsproductes mit conc. wässeriger Salzsäure bei 150—160° wurden o-Toluylsäure und Anilin erhalten. Erstere hatte sich nach dem Erkalten des Rohrinhaltes in langen Nadeln ausgeschieden, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle leicht analysenrein, weiss und vom Schmelzpunkte 102° erhalten werden konnten.

Verbrennung:

0,2470 gr Substanz gaben 0,6376 gr CO_2
und 0,1332 gr H_2O.

Berechnet f. $C_6H_4 . CH_3 COOH$.		Gefunden
C.	70.59	70.40
H.	5.88	6.00

Nach Schmelzpunkt und Analysenergebniss ist die Säure o-Toluylsäure. Bestätigt wurde dieser Schluss durch die Ueberführung derselben in o-Phtalsäure (Fp. 184°) durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

Die als zweites Spaltungsproduct aus der sauren Lösung durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base gab mit Chlorkalklösung die Reaction auf Anilin. Hiermit stimmen überein die bei der Analyse ihres in Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes erhaltenen Zahlen

0,1682 gr Substanz gaben 0,0542 gr met. Pt.

Ber. f. $(C_6H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	32.71	32.22

Beim Behandeln des o-Tolylphenylketoxims mit conc. Schwefelsäure, sowie auch mit Phosphorpentachlorid tritt die gleiche Umlagerung ein. Es konnten bei allen Versuchen keine anderen Umlagerungsproducte als die beschriebenen wahrgenommen werden. Hiernach muss angenommen werden, dass die Reaction zwischen dem in Rede stehenden Oxim und den angeführten Mitteln, soweit sie eine Umlagerung betrifft, nur der im Eingang gegebenen Gleichung folgt. Die Ausbeuten an o-Toluylsäure und Anilin entsprechen etwa zu 50% diesem Verlaufe der Reaction. Im Uebrigen bilden sich bekanntlich geringe Mengen Keton und andere, weitergehende Zersetzungsproducte des Oxims. Von letzteren dagegen ist fast ausnahmslos nie mehr eine Spur nachweisbar, so dass also jedenfalls bei genügend langer Einwirkung durch die bekannten Umlagerungsmitteln die Oximidogruppe der Ketoxime völlig zerstört wird.

Dibenzylketoxim $\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ C_6H_5 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CN(OH)$.

Ueber die Darstellung des Oxims ist von *Rattner* (B. B. XXI, 1316) bereits berichtet worden. Bequemer erhält man es, wenn man statt des salzsauren das freie Hydroxylamin zur Reaction benutzt. Das Oxim bildet sich momentan beim Zusammenbringen der Lösungen beider Komponenten (in Alkohol) und scheidet sich zum grossen Theil direct aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt gewinnt man es in farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 119°.

Elementaranalyse:

I. 0,2146 gr Substanz gaben 0,6262 gr CO_2 und 0,1260 gr H_2O

II. 0,3125 gr Substanz gaben 0,0707 gr Salmiak nach *Kjeldahl.*

Ber. f. $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CN(OH)$		Gefunden	
		I	II
C	80.00	79.62	—
H	6.66	6.53	—
N	6.22	—	5.93.

Bezüglich des Verhaltens des Dibenzylketoxims gegen umlagernde Mittel war nach gelegentlichen Beobachtungen *Rattner*'s[1]), die dieser bei der Acetylirung des Oxims machte, ein etwas abweichendes Resultat insofern zu erwarten, als eine gewisse Schwierigkeit bei der Umlagerung sich voraussehen liess.

Aus diesem Grunde habe ich das Dibenzylketoxim auch in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Zum Theil entsprechen die Ergebnisse derselben den

[1]) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1888.

erwähnten Vermuthungen. So ist es z. B. nicht gelungen eine Umlagerung des Oxims durch Behandeln desselben mit Beckmann'scher Mischung und auch mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt nachzuweisen. Das Oxim wird durch die genannten Agentien fast ganz unter Abspaltung von Hydroxylamin in das Keton zurückverwandelt. Durch das im Salzsäuregemisch enthaltene Essigsäureanhydrid wird ausserdem ein Theil des Oxims in sein Acetylderivat übergeführt.

Daneben entsteht allerdings eine kleine Menge stickstoffhaltiges Oel, welches indessen nicht durch Spaltungsversuche in Benzylamin und α-Toluylsäure zerlegt werden konnte. Diese Producte hätten erhalten werden müssen, wenn das gedachte Oel durch Umlagerung aus dem Dibenzylketoxim hervorgegangen wäre. Die nachstehende Zusammenstellung mag dies beweisen.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \quad CH_2 \\ C_6H_5 \,.\, CH_2 \end{matrix}\right\rangle C = N\,(OH) \text{ giebt}$$

$$C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, CO\,NH\,(C_6H_5 \,.\, CH_2).$$

Phenylessigsäurebenzylamid.

Hiernach erscheint es wahrscheinlich, dass durch die oben angeführten Mittel unter den bekannten Umständen eine Umlagerung des Dibenzylketoxims nicht bewerkstelligt werden kann. Wohl aber lässt sich eine solche, wenn auch nur schwierig, durch Phosphorpentachlorid herbeiführen.

Aus der folgenden Darstellung des diesbezüglichen Versuches wird dies hervorgehen.

Verhalten des Dibenzylketoxims zu Phosphorpentachlorid.

Die Einwirkung geschah in ätherischer Lösung, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintrat. Nach beendeter Destillation aus kochendem Wasser unter Zuhülfenahme des Vacuums blieb ein zähflüssiges Oel, welches indessen nicht erstarren wollte. Ich kochte dasselbe daher mit viel Wasser aus, wodurch der grösste Theil in Lösung gebracht werden konnte. Der Rückstand enthielt unter anderen Producten auch zurückgebildetes Keton. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten kleine Schüppchen aus, die nach dem Reinigen starken Stickstoffgehalt und den Schmelzpunkt 114° zeigten. Ihre Löslichkeit in Wasser ebensosehr wie ihr Aussehen unterschied sie deutlich vom Dibenzylketoxim. Dass ein Isomeres des letzteren vorlag, ergab die Stickstoffbestimmung.

0,2638 gr Substanz gaben 0,0607 gr Salmiak nach *Kjeldahl.*

Berechnet	%	Gefunden
N 6.22		6.05

Die hydrolytische Spaltung des Productes führte bald zur Feststellurg seiner Konstitution. Als der Körper mit conc. Salzsäure einige Stunden im geschlossenen Rohre auf ca. 150° erhitzt worden war, zeigte sich der Rohrinhalt nach dem Erkalten mit zahlreichen dünnen Blättchen durchsetzt, während vorher alles gelöst war. Die Blättchen zeigten nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 74—76° und waren stickstofffrei. Durch ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat bewiesen sie ihren Säurecharacter. Durch die Analyse, im Verein mit den geschilderten Eigenschaften, wurden sie als Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure erkannt.

0,2006 gr Substanz gaben 0,5166 gr CO_2
und 0,1044 gr H_2O.

Ber. f. $C_6H_5CH_2COOH$.		Gefunden
C	70.58	70.24
H	5.88	5.78.

Die von der Phenylessigsäure abfiltrirte saure Lösung schied auf Zusatz von starker Natronlauge ein basisches Oel ab, welches durch Aether isolirt, aus der Luft rasch Kohlensäure anzog und erstarrte. Die salzsaure Lösung der Base lieferte mit Platinchlorid ein in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol schwer lösliches in gelben Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, dessen Platingehalt, wie aus nachstehender Bestimmung ersichtlich ist, auf Benzylaminchloroplatinat hindeutet.

0,0985 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0301 gr Pt.

Ber. f. $2(C_6H_5CH_2NH_2HCl)PtCl_4$		Gefunden
Pt.	31.24	30.56

Vorstehende Versuchsresultate ergeben das Verhalten des in Rede stehenden Oxims gegen Phosphorpentachlorid und Wasser.

Das Dibenzylketoxim $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CN(OH)$ wird in das, meines Wissens bisher noch nicht beschriebene Phenylessigsäurebenzylamid

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . NH (C_6H_5 . CH_2)$$

übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 114°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer und nur in der Hitze löslich.

Ueber die quantitativen Verhältnisse bei der Umlagerung seien noch einige Bemerkungen hinzugefügt. Die Ausbeuten an isomerem Producte waren immer verhältnissmässig sehr gering und auf der anderen

Seite bildeten sich stets bedeutend grössere Mengen Keton zurück, als es gewöhnlich bei den Umlagerungen durch Phosphorpentachlorid der Fall zu sein pflegt. Diese Erscheinungen sind ziemlich auffällig und dürften erweisen, dass das Dibenzylketoxim wesentlich schwerer, wie die übrigen bisher untersuchten Oxime umgelagert wird, so dass die im Eingange berührten theoretischen Erörterungen wohl einen Grund zu ihrer Berechtigung haben dürften.

Methyl-p-Tolylketoxim $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C=N(OH)$

Bei der Untersuchung substituirter Ketoxime durch *Beckmann* und *Wegerhoff* (loc. cit.) war die Frage noch offen geblieben, wie bei einer Wanderung des substituirten aromatischen Kernes die Bindung desselben erfolgen würde. Zur Klarstellung dieser Verhältnisse sollte die Prüfung des Methyl-p-Tolylketoxims beitragen. Da bei allen bis jetzt untersuchten gemischten Ketoximen z. B. des Acetophenons eine Anlagerung des aromatischen Radicals an das Stickstoffatom beobachtet worden war, so konnte dies auch bei dem in Rede stehenden Oxim erwartet werden und somit die schwebende Frage lösen.

In der That entsprachen auch die Versuchsergebnisse in vollkommenem Masse diesen Erwartungen. Das Methyl-p-Tolylketoxim lagert sich leicht und in bemerkenswerther Weise glatt in oben angedeutetem Sinne um. Die nachstehende Schilderung der Untersuchungen wird dies hervortreten lassen.

Zur Darstellung des Oxims.

In befriedigender Ausbeute und Reinheit erhält man das Oxim nach den Angaben von *Widmann* und

Bladin[1]). Der Schmelzpunkt liegt bei 88°. Die Krystalle sind glänzende Nadeln. Ein salzsaures Salz des Oxims fällt auf Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung sogleich in Blättchen nieder, die bei 120 121° plötzlich unter Zersetzung schmelzen.

0,2773 gr Substanz gaben 0,1609 gr Ag.

Berechnet f. $C_9 H_{11} NO HCl$	Gefunden
HCl: 19.65	19.59.

Bei der Salzbildung tritt keine Umlagerung ein.

Umlagerung des Oxims durch Salzsäure.

5 gr Oxim wurden in der erwähnten Druckflasche mit 50 gr 20 % Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig übergossen, darauf wurde die Lösung unter guter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und nach Verschluss der Flasche 1 Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Die vorher schwach gelbliche Färbung der Flüssigkeit wurde etwas dunkler, indem sie in's Braune umschlug. Nach dem Erkalten hatte sich nichts ausgeschieden. Der Inhalt der Flasche wurde nun auf Bicarbonatbrei ausgegossen, die ausgefallene schwach gefärbte Krystallmasse auf der Saugpumpe abfiltrirt und nach öfterem Auswaschen aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt auf diese Weise lange, farblose Krystallnadeln, deren glatter Schmelzpunkt bei 147° lag.

Was die Ausbeute betrifft, so resultirten 3,7 gr analysenreine Substanz. Ausserdem konnten noch 0,8 gr in weniger reinem Zustande isolirt werden. Dies macht im Ganzen ca. 90 %.

Die Elementaranalyse liess den Körper als ein Isomeres des Oxims erkennen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX 587.

I. 0,2341 g Substanz gaben 0,6215 gr CO_2
und 0.1551 gr H_2O.

II. 0,4828 gr Substanz gaben 0,1729 gr Salmiak nach *Kjeldahl.*

Berechnet für $C_9 H_{11} NO$	Gefunden I	II
C. 72.48	72.40	—
H. 7.37	7.34	—
N. 9.39	—	9.35

Die hydrolitische Spaltung zeigt, dass der Körper im Einklang mit Schmelzpunkt und Zusammensetzung als p-Acettoluid $CH_3 CONH C_6 H_4 CH_3$ aufzufassen ist.

Die Zerlegung gelingt leicht durch Erwärmen mit Natronlauge. Hier erhält man p-Tolnidin vom Schmelzpunkt 45° neben Essigsäure.

Analyse des Platindoppelsalzes der Base: 0.0827 gr Substanz hinterlassen beim Glühen 0.0268 gr met. Pt.

Berechnet f. $(C_7 H_7 NH_2 . HCl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden
Pt. 32.49	32.42.

Ausser durch sein Platindoppelsalz wurde das p-Toluidin durch sein oxalsaures Salz, welches bekanntlich für die Base sehr charakteristisch ist, nachgewiesen. Auf Zusatz von ätherischer Oxalsäurelösung zu dem gleichfalls in Aether gelösten Toluidin fiel das Salz nieder. Nach dem Auswaschen mit Aether ergab eine Oxalsäurebestimmung folgenden Werth:

0,1768 gr Substanz brauchten zur Bindung der Oxalsäure 0,0503 gr Ca O.

Berechnet für $C_7 H_7 NH_2 C_2 O_4 H_2$	Gefunden
$C_2 O_4 H_2$ 45.68	45.72

In der vom p-Toluidin getrennten alkalischen Flüssigkeit liess sich die Essigsäure auf die beim Methyläthyketoxim beschriebene Weise unschwer nachweisen.

Umlagerung durch Schwefelsäure.

Conc. Schwefelsäure lagert gleichfalls, sowohl in der Kälte, wie bei 100° das Oxim um. Wenn man die Lösung von 1 Theil Oxim in 10 Theilen Schwefelsäure nach höchstens ½ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade oder nach mehrtägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser einträgt, so fällt das Acet-p.-Toluid sogleich aus und kann nach einmaligem Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Es können durchschnittlich aus 1 gr Oxim 0,57 gr Toluid gewonnen werden (in den Mutterlaugen schätzungsweise noch 0,05 gr). Die geringere Ausbeute gegenüber dem Versuche mit Salzsäure erklärt sich aus der theilweisen Spaltung, die das Acet-p-Toluid durch die Schwefelsäure erlitten hat. Es lassen sich in der sauren Lösung, die beim Eintragen des Reactionsproductes in Wasser resultirt, immer mehr minder bedeutende Mengen p-Toluidinsulfat nachweisen.

Umlagerung durch Phosphorpentachlorid.

Löst man das Oxim in trockenem Aether und fügt in kleinen Portionen nach und nach die moleculare Menge Phosphorpentachlorid hinzu, so tritt eine von Salzsäuregas begleitete Einwirkung ein. Vorübergehend scheidet sich das Chlorhydrat des Oxims aus. Wurden nach beendeter Reaction der Aether sowie die Phosphorchloride durch Destillation ein Vacuum bei 100° möglichst vollständig entfernt, so schieden

sich aus dem zurückgebliebenen zähen Oele nach einigem Stehen kleine prismatische Krystalle aus, die sich an der Luft sehr leicht zersetzten und daher eine genaue Bestimmung ihres Schmelzpunktes und Chlorgehaltes nicht zuliessen. Ohne Zweifel repräsentirten sie das Imidchlorid des Umlagerungsproductes.

$$CH_3\,C\,.\,Cl\,N\,C_6\,H_4\,.\,CH_3.$$

Durch Kochen mit Wasser zersetzt sich das Oel unter Salzsäureabgabe und geht bis auf geringe Reste (zurückgebildetes Keton) in Lösung, welche beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Acet-p-Toluid ausscheidet.

Die dargelegten Versuchsergebnisse beweisen also die im Eingange angedeutete Umlagerung des Methyl-p-Tolylketoxims:

$$C_6\,H_4\,.\,\begin{matrix}\overset{4}{C}H_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}\overset{1}{C}=N(OH)$$

in das ihm isomere p. Acettoluid

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ O\diagup\!\!\diagup\end{matrix}\overset{1}{C}-NH\,.\,C_6\,H_4\,\overset{4}{C}H_3.$$

Die Bindung des Stickstoffatoms geschieht an derselben Stelle, welche das Karbonylkohlenstoffatom vorher der Methylgruppe gegenüber eingenommen hatte.

Ein ganz analoges Verhalten ist allerjüngst auch von *Goldschmidt*[1]) an dem Oxim des p-Ditolylketons beobachtet worden.

Der wesentlichste Inhalt vorliegender Arbeit zeigt, dass die von *E. Beckmann* entdeckte interessante Umlagerung von Ketoximen in Säuremide sich wiederum

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIII 2746.

an einer Anzahl von Oximen bestätigt hat und zwar sowohl für aromatische und gemischte, wie auch für Oxime aus der Fettreihe.

Nachstehende

Zusammenstellung der thatsächlichen Ergebnisse

möge dies veranschaulichen.

1. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=N(OH)$ giebt bei der Umlagerung

$\begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\,NH\,C_2H_5$ Aethylacetamid Flüssig.

Methyläthylketoxim
Flüssig.
Siedepunkt 151—152°.

2. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\!\!>\!C=N(OH) \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}NH\,C_6H_{13}$

Methylhexylketoxim — **Hexylacetamid**
Flüssig.
Siedepunkt 218—220°.

3. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4\,CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N(OH) \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}NHC_6H_4CH_3$

Methyl-p-Tolylketoxim — **Acet-p-Toluid**
Prismen. Fp. 88°. — Nadeln. Fp. 147°.

4. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4\,CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N(OH) \longrightarrow \begin{matrix} O \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}NHC_6H_5$

o-Tolylphenylketoxim — **o-Toluylsäureanilid**
Flüssig. — Fest.

Vorstehende vier Oxime bilden in sofern eine natürliche Gruppe, als bei allen eine Bevorzugung des positiven Radicals zur Bildung des Säurerestes hervor-

tritt, während das Stickstoffatom in Verbindung mit dem negativen Radical getreten ist.

Beim Methyl-p-Tolylketoxim zeigt sich ausserdem, dass, wenn bei einer Umlagerung eine Wanderung des substituirten aromatischen Radicals stattfindet, die Stellung des Substituenten nicht geändert wird. Dies Verhalten des Oxims bildet eine Bestätigung der bereits von *Goldschmidt* am p-Ditolylketoxim gemachten analogen Beobachtung.

Bei allen vorstehend aufgeführten Oximen tritt ferner eine gewisse leichte Ueberführbarkeit in isomere Producte hervor, welche dem

5. $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C=N(OH)$ mangelt. Dieses wird zwar auch nur schwierig in

Dibenzylketoxim
Nadeln.
Schmelzpunkt
119°

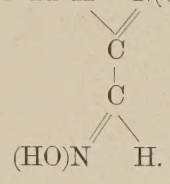
$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ O \end{matrix}\!\!>\!C - NH\,C_7H_7$$

Phenylessigsäurebenzylamid
Blättchen . Schmelzpunkt 114°

umlagert. Der Grund hierfür dürfte vielleicht in dem stärker ausgeprägten positiven Character der beiden Benzylgruppen zu suchen sein.

6. $\begin{matrix} H-C=N(OH) \\ | \\ H-C=N(OH) \end{matrix}$ ——— $\begin{matrix} O=C-NH_2 \\ | \\ O=C-NH_2 \end{matrix}$

Glyoxim — **Oxamid**
Fp. 173—74° — Unschmelzbar, sublim.

Das Glyoxim als Diketonderivat nimmt eine Sonderstellung ein, die durch die leichte Beweglichkeit der beiden Ketonwasserstoffe noch verschärft wird. Zwischenproducte der Umlagerung haben sich nicht ergeben.

Nach Analogie mit den Benzyldioximen kommt dem Glyoxim folgende Raumformel zu